Ti 합금의 전기화학적 특성에 미치는 ZrN 코팅의 영향

Effect of ZrN coating on the Electrochemical Characteristic of Ti Alloy

2007년 8월 일

조선대학교 대학원

치의학과

신 재 연

Ti 합금의 전기화학적 특성에 미치는 ZrN 코팅의 영향

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 석사학위 논문으로 제출함.

2007년 4월 일

조선대학교 대학원

치의학과

신 재 연

신재연의 석사학위 논문을 인준함.

위원	원장	조선대학교	교 수	윤 정 훈	인
위	원	조선대학교	교 수	김 도 경	인
위	원	조선대학교	교 수	고 영 무	인

2007년 5월 일

조선대학교 대학원

					목	차		
표목켜	차 …	•••••					 	 · ii
도목치	차 …						 	 iii
ABS′	TRA	.ст …					 	 iv
I.×	र्ग मु	르					 	 • 1
∏. ?	친구기	새료 및	방법				 	 • 3
Ⅲ. 곁	결과	및 고칠	<u>}</u>				 	 • 7
V. 결	토	<u>.</u> 		••••••			 	 17
참고님	문헌						 	 18

표 목 차

도 목 차

Fig. 1. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system 4
Fig. 2. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test 5
Fig. 3. FE-SEM and EDX micrographs showing the microstructure of Ti alloys
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy 8
Fig. 5. Thin film FE-SEM micrographs showing (a) ZrN coated layer of Si wafer (b) Cp-Ti (c) Ti-6Al-4V alloy
Fig. 6. Polarization curves of Non-coated and ZrN-coated Cp-Ti after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C …1 1
Fig. 7. Polarization curves of Non-coated and ZrN-coated Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5± 1℃
Fig 8. FE-SEM showing the corrosion surface of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃ 13
Fig 9. Nyquist plots and bode plots of Non-coated and ZrN-coated Cp-Ti after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C 15
Fig 10. Nyquist plots and bode plots of Non-coated and ZrN-coated

Ti-6Al-4V alloy after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution

ABSTRACT

Effect of ZrN coating on the Electrochemical Characteristic of Ti Alloy

Shin, Jae-Yeon,

Director : Prof. Ko, Yeong-Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D. Department of Dentistry, Graduate School of Chosun University

Electrochemical characteristics of Cp-Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA) and Ti-6Al-4V ELI (FORT WAYNE METAL, USA) coated with ZrN using RF-magnetron sputtering method were examined. The samples were cut and polished for corrosion test and coating. The specimens were coated with ZrN by RF-magnetron sputtering method. The microstructures were conducted by using optical microscope(OM), X-ray diffraction meter (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The corrosion properties of the samples were examined through potentiodynamic test (- 700 mV~+ 1000 mV) and A.C. impedance test (100 kHz ~ 10 mHz) in 0.9% NaCl solution at 36.5 \pm 1°Cby PARSTAT (EG&G Co, 2273. USA).

The results were as follows:

1. From the microstructure analysis, the Cp-Ti showed the acicular structure of a-phase and Ti-6Al-4V alloy showed the micro-acicular

structure of $\alpha + \beta$ phase.

2. From the analysis of ZrN-coated layer analysis, the ZrN-coated surface showed columnar structure with 646 nm thickness.

- 3. The corrosion resistance of ZrN-coated Ti alloys were higher than those of the non-coated Ti alloys in 0.9% NaCl solution, indicating better protective effect. Corrosion resistance of coated Ti alloys increased in the order of ZrN coating.
- 5. From the analysis A.C. impedance analysis in 0.9% NaCl solution, the R_p value of ZrN-coated Ti alloys showed higher than those of Non-coated Ti alloy. Polarization resistance(R_p) values increased with ZrN coating.

I. 서 론

생체용 재료는 독성이나 발암성이 없고 부작용이나 인체거부반응이 없는 생 체적합성(biocompatibility)이 우수한 재료여야 하며 화학적으로 안정해야 한 다. 그리고 인장강도, 탄성률, 내마모성 및 피로강도 등 기계적 성질이 양호 해야하며, 인체 내의 부식 환경에서 견딜 수 있는 내부식성을 갖추어야 한다 ¹⁾

생체용 재료로 초기에 주로 사용된 금속재료는 스테인리스강이 있었으나, 인체에 유해작용이 있는 Ni 함유하고 있고 생체내 에서 응력으로 인한 부식 균열 등에 문제가 있었다. 그 이후에 Co-Cr 합금이 사용 되었고, 이 합금도 생체 내에서 마찰에 의한 부식과 피로파괴가 일어나 안정성 여부에 논란이 되고있다.²⁾ 그래서 최근에는 내식성, 비강도, 생체친화성 및 피로특성 등이 우수한 Ti와 Ti 합금이 그 자리를 대신하고 있다. Ti와 그 합금을 생체재료 로 이용하는 이유는 우수한 내식성을 보유하고 있고 골 친화성이 우수하며, 낮은 탄성율 그리고 높은 비강도를 가지고 있기 때문이다^{3~6)}.

Ti와 Ti 합금의 부동태 피막은 안정한 수 나노 두께의 TiO₂ 막을 표면에 형성함으로써 생체적합성과 내식성은 우수해지지만, TiO₂ 막의 파괴로 인하 여 생체나 구강 내 환경에서 부식되면 이온이 용출되어 조직이나 세포에 독 성과 알레르기를 유발하게 되어 생체재료의 기능을 쉽게 상실하는 경우도 있 다. 또한 생체용 합금의 특성상 낮은 마모저항에 따른 표면강도와 마모저항 이 감소되어 내식성에 영향을 미치는 경우가 있으며⁷⁾, 이러한 문제점을 개선 하기 위하여 표면개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제함과 동시에 생체 적합성을 개선하고자 하는 연구가 진행되어 왔다.

표면처리 방법 중 RF-magnetron sputtering법은 재료의 높은 내식성을 향 상시시 킬 수 있다고 보고되었다⁸⁾. RF-magnetron sputtering법을 이용하여 합금의 표면에 ZrN을 코팅함으로써 높은 경도, 낮은 마찰계수 및 마모저항을 향상시키고, 우수한 기계적 성질과 내식성을 갖는 특징이 있어 생체 안정성 을 확보할 수 있으나 이에 관한 연구는 미미한 상태이다.

본 연구에서는 생체용 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 생체적합성을 향

상시키고 내식성을 크게 향상시키는 RF-magnetron sputtering법으로 ZrN을 코팅한 후, 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극시험과 A.C. 임피던스 시험을 통하여 이들 합금의 생체적합성과 표면특성을 조사하였다.

Ⅱ. 연구재료 및 방법

2-1. 시료준비

본 실험에 사용할 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)과 Ti-6Al-4V ELI(FORT WAYNE METAL, USA)를 각각 준비하였다.

2-2. 미세조직

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당 한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고, 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준 비한 시편은 2 ml HF / 3 ml HCl / 5 ml HNO₃ / 190 ml H₂O Keller's 용 액으로 에칭한 후, FE-SEM을 이용하여 기지조직을 관찰하였다. 성분분석을 위하여 EDX를 시행하였으며, 시편의 결정구조는 X-선 회절분석 기를 사용하였으며 스캔범위는 20 ~ 90도의 20 구간을 분석하였다. 분석에 이 용한 장비는 X'pert PRO MPD(PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.

2-3. ZrN 코팅

ZrN 코팅은 RF-magnetron sputtering 장비로 Zr(99.999%, Williams Advanced Materials, USA) 타겟을 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인 구조 는 Fig. 1에 나타내었다. 균질한 코팅막을 만들기 위해서 1.0 × 10⁻³ torr의 진공도에서 Ar과 N₂의 가스량을 40 sccm으로 일정하게 유입시킨 후, 기판온 도 150℃에서 100 W의 파워를 가해 코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정 을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 40분간 코팅을 시행하였다. 그 리고 코팅막 두께 측정과 성분 분석을 위해 Si wafer에 동일한 조건으로 ZrN 코팅을 시행하였다. 코팅조건은 Table 1에 요약하여 나타내었다.



Fig. 1. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system.

Table	1.	Deposition	condition	of ZrN	film	on
		the Ti all	oys.			

Coating condition	ZrN film
Target	Zr (99.99%)
Base Pressure	1×10^{-6} Torr
Working Pressure	1×10^{-3} Torr
Gas	$\mathrm{N}_2~(35~\mathrm{sccm})/$
	Ar (5 sccm)
Operation Temperature	150℃
Pre-sputtering	20 min
Deposition Time	40 min
Power Supply	100 W

2-4. 전기화학적 특성

생체용 Ti과 Ti 합금의 부식 특성을 알아보기 위해 전기화학적인 방법 (PARSTAT, Model 2273, EG&G, USA)을 이용하였으며, 0.9% NaCl 전해액 에서 -700 mV~+ 1000 mV까지 동전위 분극실험(potentiodynamic)을 시행하 였고, 100 kHz~10 mHz까지 교류 주파수 측정 실험(AC impedance)을 시행 하였다. 실험용액은 실험이 시작되기 30분전 부터 끝날 때 까지 아르곤가스 를 흘려보내 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였 으며, 작업전극(working electrode)에는 시편을, 기준전극(reference electrode) 은 포화감홍전극(satured calomel electrode, SCE)을 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였다. Fig. 2는 개략도를 나 타내고 있으며, Table 2에는 부식실험 조건을 나타내었다.



Fig. 2. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test.

T_{abla}	T_{h}		a an diti an	. f	~ ~ ~ ~ 1 ~
Tuble 2.	1 ne	corrosion	conation	ОJ	sample.

	Potentiodynamic test	A.C. impedance
Electrolyte	0.9% NaCl	0.9% NaCl
Working electrode	Sample	Sample
Counter electrode	High dense carbon	High dense carbon
Reference electrode	SCE	SCE
Scan rate	1.66 mV/s	_
potential range	- 700 mV \sim 1000mV	-
Temperature	36.5±1°C	36.5±1℃
Frequency range	_	100 kHz~10 mHz
A.C amplitude	-	10 mV
Point	-	5 point/decade

Ⅲ. 결과 및 고찰

3-1. 미세조직 관찰 및 상 분석

Fig. 3은 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 FE-SEM과 EDX 결과이다. Cp-Ti(Fig. 3a)는 등축형의 α상을 관찰 할 수 있으며, Ti-6Al-4V 합금(Fig. 3b)은 미세 등축정의 구조를 보여주고 있다. EDX 분석의 결과로 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 성분을 분석한 결과, Cp-Ti는 Ti의 피크가 Ti-6Al-4V 합금은 Ti, Al 및 V피크가 주를 이루고 있어 합금이 잘 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.



Fig. 3. FE-SEM and EDX micrographs showing the microstructure of Ti alloys. (a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V alloy

Fig. 4는 Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 X-선 회절 피크(PCPDWIN, JCPDS-ICDD)를 나타낸 그림이다. Cp-Ti는 α상을 가지는 hcp 구조를 가지 고 있었고⁹⁾, X-선 회절시험 결과 hcp 구조를 가지고 있는 (101) 및 (103)면 을 나타내고 있으므로 Cp-Ti가 α형 Ti 합금인 것을 확인할 수 있었다. 또한 Ti-6Al-4V 합금은 대표적인 α+β형 Ti 합금으로¹⁰⁾ α+β 구조를 갖는 것을 알 수 있는데, 주피크를 보면 α상인 (101)면이 주방위를 이루고 있음을 알 수 있 으며 β상의 피크인 (110)면이 나타남으로 α+β형 Ti 합금인 것을 알 수 있다.



Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy.

Fig. 5는 표면에 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 Si wafer에 ZrN 을 코팅한 단면을 FE-SEM과 EDX로 분석하고 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금에 ZrN 코팅하여 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 코팅막의 두께를 측정한 결과 ZrN은 약 646 nm의 두께를 나타내었고, EDX를 이용하여 표면의 코팅막의 성 분을 분석한 결과, ZrN을 코팅한 경우 Zr과 N 성분이 주피크를 이루고 있어 표면에 코팅이 잘 이루어졌음을 확인 할 수 있었다.



Fig. 5. Thin film FE-SEM micrographs showing (a) ZrN coated layer of Si wafer (b) Cp-Ti (c) Ti-6Al-4V alloy.

3-3. 동전위 분극 시험

내식성을 평가하기 위한 방법인 동전위 분극시험은 용액과 금속이 접촉될 때 금속이온의 이온화 경향에 의해 형성되는 부식 전위를 측정할 수 있으며 매우 미세한 전위에 의해 합금 표면에 부식을 일으키고, 그 때 형성되는 부 식 생성물에 의해 나타나는 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액내로 용출 되어 전해액과 어떤 반응을 어느 정도하는가를 단시간 내에 정량적으로 나타 낼 수 있다¹¹⁾

생체용 Ti합금의 내식성에 미치는 ZrN 코팅의 영향을 조사하기 위해 동전 위 분극시험을 시행하였다. Fig. 6 및 Fig. 7은 -700 ~ 1000 mV 범위의 potential을 주어 측정된 36.5±1℃의 0.9% NaCl 전해액에서 ZrN 코팅 전과 코팅 후 Ti 합금의 동전위 분극곡선을 나타내고 있다. 전반적으로 코팅되지 않은 경우에 비하여 부식전류밀도가 Cp-Ti는 6.358 × 10⁻³ A/cm⁻, Ti-6Al-4V 합금은 1.392 × 10⁻⁴ A/cm⁻까지 낮아져 내식성이 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, ZrN을 코팅한 경우 시편 표면의 N³⁻ 막이 보호층 역할을 하여 내식성이 향상되기 때문인 것으로 생각 된다¹²⁾.

Table 4는 동전위분극 실험 후 부식 데이터를 나타낸 것으로 부식전위 (E_{corr})와 부식 전류밀도(I_{corr}) 값을 나타내고 있다. 이로부터 전체적인 부식특 성은 부식전류밀도에 있어서 ZrN 코팅한 경우 코팅하지 않은 경우에 비해 낮은 부식전류밀도를 보여 ZrN 코팅이 내식성의 향상에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8는 ZrN을 코팅한 Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금을 36.5±1℃의 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극실험 후, FE-SEM을 이용하여 나타낸 미세조직 사진이다.

동전위 분극시험을 통한 후 미세조직을 관찰한 결과, 코팅막이 손실되지 않 음을 확인할 수 있었다. 각 시편에서 알 수 있는 바와 같이 표면 코팅막의 영향으로 인하여 내식성이 증가하였음을 관찰하였고, 이를 통하여 Ti 합금 표면에 ZrN 코팅함으로써 시편의 내식성을 향상시키는 것을 수 있었다.



Fig. 6. Polarization curves of Non-coated and ZrNcoated Cp-Ti after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.



Fig. 7. Polarization curves of Non-coated and ZrNcoated Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.

Table 3. Corrosion potential (E_{corrr}) and corrosion current density (I_{corr}) of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.

	Non -caoted		ZrN -caoted		
	CP-Ti	Ti-6Al-4V	CP-Ti	Ti-6Al-4V	
I _{corr} (A/Cm ²)	1.311×10 ⁻¹	1.253×10 ⁻²	6.358×10 ⁻⁹	1.392×10 ⁻⁴	
E _{corr} (mV)	-411	-285	-416	-501	



Fig. 8. FE-SEM showing the corrosion surface of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

3-4. A.C. 임피던스 측정

Fig. 9과 10는 Ti 합금과 Ti 합금표면에 ZrN을 코팅한 후, 36.5±1℃의 0.9% NaCl 전해액에서 임피던스 측정을 한 Nyquist plot과 Bode plot이다. Ti 합금표면에 ZrN 코팅한 경우 전체적으로 코팅하지 않은 경우보다 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Ti 합금표면에 코팅한 경우, 넓 은 반원궤적을 나타냄으로써 내식성이 증가하는 것을 나나내는 것이다.

정확한 내식성을 평가하기 위해 R_p 값의 변화를 측정하였다. Nyquist plot상에서 R_p 값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면, Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이더 일반적인 방법이다¹³⁾.

일반적으로 합금의 전해질에 대한 저항은 거의 영향을 받지 않기 때문에 분극에 대한 저항의 값을 얼마나 받느냐가 중요하다. Table 4는 분극저항(R_p) 값을 나타낸 것으로, Cp-Ti 경우 R_p 값은 ZrN 코팅한 경우 524 kΩc㎡로 코 팅처리 전보다 높게 나타났고, Ti-6Al-4V 합금의 경우에는 ZrN 코팅 했을때 1521 kΩc㎡의 높은 값을 나타내었다. ZrN 코팅에 따른 분극저항(R_p) 값의 변 화를 관찰한 결과, ZrN 코팅으로 인해 R_p의 값이 증가하여 내식성이 향상 되 었음을 알 수 있었다.

이상 실험의 결과로서 Ti 합금표면에 코팅을 하지 않는 시편보다 ZrN을 코팅한 시편의 경우 전체적으로 표면에 코팅막의 영향으로 내식성이 향상되 었음을 알 수 있었다



Fig. 9. Nyquist plots and Bode plots of Non-coated and ZrN-coated Cp-Ti after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.



Fig. 10. Nyquist plots and Bode plots of Non-coated and ZrN-coated Ti-6Al-4V alloy after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

Table 4. Polarization resistance (R_p) of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^{\circ}$ C

	Non -	eaoted	ZrN -caoted		
	CP-Ti	Ti-6Al-4V	V CP-Ti Ti-6A		
R _p (kΩc∎)	7.52	832	524	1521	

V. 결 론

생체용으로 사용하는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금에 RF-magnetron sputtering법으로 ZrN을 코팅하여 전기화학적 특성을 조사하였으며, 그 실험 결과는 다음과 같다.

- 1. 미세조직 관찰결과, Cp-Ti는 α상의 등축형, Ti-6Al-4V는 α+β상의 미세등 축정이 관찰되었다.
- 동전위 분극시험 결과, ZrN 코팅한 경우는 코팅하지 않는 경우보다 부식 전류밀도가 낮은 값을 나타내어 내식성이 향상 되었음을 알 수 있었다.
- 3. RF-magnetron sputtering을 이용하여 ZrN을 코팅한 결과, 약 646 nm의 균질한 ZrN 코팅막을 얻을 수 있었다.
- 5. A.C. 임피던스 실험 결과, ZrN 코팅한 합금의 경우 Nyquist plot상에서 코 팅하지 않은 경우에 비해 반원이 증가 하였고, Rp 값이 코팅하지 않은 합 금의 Rp 값에 비해 증가되어 내식성이 향상되었음을 알 수 있었으며, ZrN 코팅이 표면에서 내식성을 크게 증가시키는 것으로 생각된다.

결론적으로, 생체용 Ti 합금의 표면에 ZrN을 코팅하면 내식성은 더욱 향상 되며 이는 표면에 안정한 부동태피막이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

 F Andres von Recum (1999). Handbook of Biomaterial Evaluation Taylor & Francis 1.

2. 정종현, 백승남, 노 학, 고영무 (1998). 생체용 Ti_{1-x}-Zrx합금의 기계적 성 질과 내부식성. 대한치과기재학회지, 25:75-84.

- M Therin, A Meunier and P Christel(1991). A histomorphometric comparison of the muscular tissue reaction to stainless steel, pure titanium and titanium alloy implant materials. J Mat Sci Mat in Med 2:1.
- J Breme, E Einsenbarth and H Hilerbrand(1995). Modification of the surface of titanium implants for an Improved osseointegration. *Titanium '95, Science and Technology* 1792.
- GC McKay, R Macnair, C McDonald and MH Grant(1996). Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line. *Biomaterials* 17:1339.
- NR Van(1987). Titanium: The implant material of today. J Mater Sci 22:3801.
- M Geetha, U Kamachi Mudali, AK Gogia, R Asokamani, Baldev Raj(2004) Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corros Sci* 46:877-892
- A Fossati, F Borgioli, E Galvanetto, T Bacci(2004). Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti - 6Al - 4V alloy in nitric acid solutions. *Corros Sci* 46:917-927
- Niinomi M(1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Mater Sci Eng A 243:231-6
- T Ahmed, HJ Rack(1998). Phase transformations during cooling in α+β titanium alloys. *Mater Sci Eng A* 243:206-11
- Shukla AK , Balasubramaniam R, Bhargava S. Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti - 6Al - 4V in simulated body fluid conditions. *J. Alloys Comp.*, 2005;389:144-152.

- 12. DE MacDonald, F Betts, M Stranick, S Doty and A L Boskey(2001). Physicochemical Study of Plasma-sprayed Hydroxyapatite-Coated Implants in Humans, J Biomed Mater Res 54:4480-4490
- N Ibris and JCM Rosca(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 526:53.

감사의 글

이 논문을 마무리 하면서 부족한 저에게 따뜻한 관심과 열정적인 가르 침으로 옆에서 많이 격려해주신 지도교수 고영무 교수님 깊이 감사드립니 다.

또한 제 학위 논문 심사를 흔쾌히 맡아주시고 많은 조언을 베풀어주셨 던 윤정훈 교수님과 김도경 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

치과재료학 식구들과 선배님들께도 감사의 마음을 전하며, 힘들고 어려 울 때마다 힘이 되어준 가족들에게 감사의 글을 전합니다.

2007.

저자 신 재 연

저작물 이용 허락서

학 과	치의학과	학 번	20057229	과 정	석사
성 명	한글: 신 재 연	한문 : 申	才 娟 영문 : Sh	nin Jae Yeo	n
주 소	대구광역시 북구 (의원(우 702-260)	태전동 155-	34 대우빌딩 2층	행복을 주는	E e-치과
연락처	연락처 E-MAIL : ddsjy@hotmail.com				
논문제목	한글 : Ti 합금의 영문 : Effect (Characte	전기화학적 of ZrN c eristic of	특성에 미치는 Z coating on the Ti Alloy	rN 코팅의 S e Electroo	경향 chemical

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교 가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

- 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작 물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
- 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락 함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
- 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
- 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
- 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였 을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
- 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는
 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
- 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용 한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○)조건부 동의(○)반대(○)

2007 년 월 일

저작자 : 신 재 연 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하